

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-286991

(43)Date of publication of application : 17.11.1989

(51)Int.Cl.

C30B 23/08  
H01L 21/203  
H01L 21/205

(21)Application number : 63-117615

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 13.05.1988

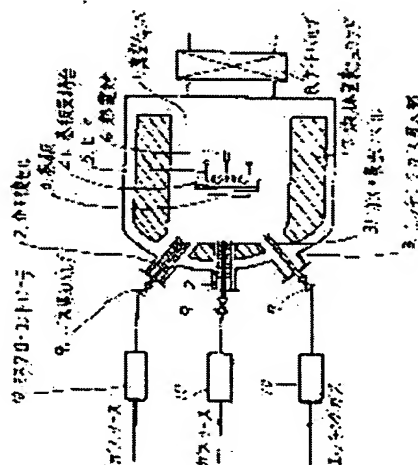
(72)Inventor : SAITO JUNJI

## (54) METHOD FOR MOLECULAR-BEAM EPITAXIAL GROWTH AND APPARATUS THEREFOR

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To relatively readily and surely grow a high-purity epitaxial crystal, by removing carbon liberated and formed from organic groups of gas source molecular beams with hydrogen produced by decomposition of an etching gas.

**CONSTITUTION:** HCl as an etching gas is passed through a mass flow controller 10 and an introduction gas valve 9, introduced into an etching gas introduction part 3 in a vacuum chamber 1 and irradiated from a gas jetting nozzle 31 onto a substrate 4. The HCl is decomposed into H and Cl and the resultant Cl is converted into GaCl<sub>2</sub> or AsCl<sub>2</sub> to release a GaAs layer from the surface of the substrate 4. On the other hand, the H is active nascent hydrogen, bound to carbon on the GaAs surface and converted into a hydrocarbon to release carbon from the GaAs surface. Thereby, reaction etching with the HCl gas is simultaneously carried out with gas source molecular-beam epitaxial growth and the carbon taken in the epitaxial growth layer during crystal growth can be removed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-286991

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月17日

C 30 B 23/08  
H 01 L 21/203  
21/205

M-8518-4G  
M-7630-5F  
7739-5F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 分子線エビタキシャル成長方法及び分子線エビタキシー装置

⑯ 特 願 昭63-117615

⑰ 出 願 昭63(1988)5月13日

⑱ 発 明 者 齋 藤 淳 二 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑲ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑳ 代 理 人 弁理士 井 桁 貞一

明 細 書

1. 発明の名称

分子線エビタキシャル成長方法及び分子線エビタキシー装置

2. 特許請求の範囲

(1) 半導体元素を含む化合物の複数の分子線であって該複数の分子線のうち少なくとも一つは半導体元素を含む有機金属化合物の分子線である複数の分子線を加熱した基板(4)上に照射して該基板上に化合物半導体をエビタキシャル成長すると同時に、該化合物半導体と反応する原子と水素原子を含むエッチングガスを該基板上に照射して、該エビタキシャル成長層を該エビタキシャル成長速度より小さいエッチング速度でエッチングすることを特徴とする分子線エビタキシャル成長方法。

(2) 真空チャンバ(1)と、

該チャンバに固定され、且つ該チャンバの外部から気体ソースが供給される複数の分子線源セル(2)と、

該チャンバに固定され、且つ該チャンバの外部からエッチングガスが供給されるエッチングガス導入部(3)とを有することを特徴とする分子線エビタキシー装置。

3. 発明の詳細な説明

(概要)

分子線エビタキシャル成長方法及び分子線エビタキシー装置に係り、特に化合物半導体のガスソース分子線エビタキシャル成長方法及びガスソース分子線エビタキシー装置に関し、

エビタキシャル成長層への有機物の混入を避けて高純度のエビタキシャル成長層を得るための分子線エビタキシャル成長方法、及びそのための分子線エビタキシー装置を目的とし、

(1) 半導体元素を含む化合物の複数の分子線であって該複数の分子線のうち少なくとも一つは半導体元素を含む有機金属化合物の分子線である複数の分子線を加熱した基板4上に照射して該基板上に化合物半導体をエビタキシャル成長すると同

## 特開平 1-286991 (2)

時に、該化合物半導体と反応する原子と水素原子を含むエッチングガスを該基板上に照射して、該エピタキシャル成長層を該エピタキシャル成長速度より小さいエッチング速度でエッチングする分子線エピタキシャル成長方法、及び(2)真空チャンバ1と、該チャンバに固定され、且つ該チャンバの外部から気体ソースが供給される複数の分子線源セル2と、該チャンバに固定され、且つ該チャンバの外部からエッチングガスが供給されるエッチングガス導入部3とを有する分子線エピタキシー装置により構成する。

## (産業上の利用分野)

本発明は分子線エピタキシャル成長方法及び分子線エピタキシー装置に係り、特に化合物半導体のガスソース分子線エピタキシャル成長方法及びガスソース分子線エピタキシー装置に関する。

真空中で化合物半導体単結晶基板を所定の温度に加熱して、該基板上に複数の半導体元素の分子線を照射することにより、該基板上に化合物半導

ル成長層の純度の低下に関しては、いまだ満足すべき対策が立てられていない。

そのため、かかる対策を講じる方法、及びそれを実現するための装置の開発が要求される。

## (従来の技術)

従来のガスソース分子線エピタキシャル成長方法では、例えば化合物半導体基板としてGaAs基板を用い、該基板上にGaAsを成長する場合に、Gaのソース材料としてトリメチルガリウム

(TMG:Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 或いはトリエチルガリウム(TEG:Ga(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)、Asのソース材料としてアルシン(AsH<sub>3</sub>)が使用される。トリメチルガリウム或いはトリエチルガリウム、さらにアルシン等はガス状にして真空チャンバ内に導入され、該基板表面に照射される。

この時、該基板を加熱して所定の温度に保つことによりトリメチルガリウム或いはトリエチルガリウムを分解し、分解して生じたガリウム(Ga)が同時に飛来する砒素(As)と結合してGaAs基板

体をエピタキシャル成長する分子線エピタキシー(MBE)は、超薄膜が制御性よく成長できることや、ヘテロエピタキシャル構造における界面が急峻であることなどの利点があるので、新しい電子デバイスや新しい光デバイスを実現するための結晶成長技術として注目されている。

最近、分子線源材料の供給方法として、従来の金属ソースを真空チャンバ(結晶成長室)の中で保持する方法から、有機金属化合物を含むガス状のソースを真空チャンバの外部からガス導入バルブを通して真空チャンバの内部へ導入する方法に代えたガスソース分子線エピタキシー装置の開発が活発になっている。ガスソース分子線エピタキシー装置は、ソース材料の充填のために真空チャンバの真空を破る必要がなく、装置を効率よく働かせることができるため、従来の分子線エピタキシー装置に比べ生産性がよく、より工業的な装置である。しかし、有機金属化合物を含むガス状のソースを使用することから生じる有機基或いは該有機基が分解して生じる炭素によるエピタキシャ

上にGaAs層がエピタキシャル成長する。しかし、この時、トリメチルガリウム或いはトリエチルガリウムが分解して生じたメチル基或いはエチル基の一部がさらに熱分解によって炭素(C)を遊離し、該炭素がエピタキシャルGaAs結晶中に取り込まれることによってアクセプタとして働き、結晶の純度が低下してしまう。

電子デバイスを形成する上から、かかる不純物の混入はできるだけ避けて結晶を高純度に保つ必要がある。従来のガスソース分子線エピタキシャル成長法では、アルシンとトリエチルガリウムを使用したGaAs層のエピタキシャル成長において、該エピタキシャル成長層中に取り込まれる炭素の量が基板温度やアルシンとトリエチルガリウムのビーム強度比に大きく依存していた(例えば、T. H. Chiu et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 51 (1987) pp. 11091-1111)。

現在、ガスソース分子線エピタキシーで高純度GaAs層を成長するためには、Ⅴ族ソース元素とⅢ族ソース元素のビーム強度比(Ⅴ/Ⅲ比)や基板

## 特開平1-286991(3)

温度等の条件が厳しく制約されるため、結晶成長技術としては大変困難なものとなっている。

そこで、エピタキシャル成長層への炭素の混入を避けて、確実に高純度のエピタキシャル成長層を得るための分子線エピタキシャル成長方法及び該成長方法を実施する分子線エピタキシー装置を開発する必要がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明では、ガスソース分子線エピタキシーにおいて、比較的簡単に、しかも確実に有機基から結晶中へ炭素のような不純物原子の取り込みをなくし、高純度のエピタキシャル結晶を成長する方法及びそれを実施するための装置を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明では、ガスソース分子線エピタキシーによる結晶成長中に、ガスソース分子線の導入と同時に、該結晶成長層と反応する原子と水素原子を

含む化合物のエッチングガスを導入し、該エッチングガスが分解して生じた水素によりガスソース分子線の有機基から遊離して生じた炭素を除去する様にする。

第1図は本発明の分子線エピタキシー装置の概念図である。第1図において、1は真空チャンバ、2は分子線セル、3はエッチングガス導入部、31はガス噴出ノズル、4は基板、41は基板支持台、5はヒータ、6は熱電対、7は液体窒素シュラウド、8はゲートバルブ、9は導入バルブ、10はマスフローコントローラを表す。

(1) 半導体元素を含む化合物の複数の分子線であって該複数の分子線のうち少なくとも一つは半導体元素を含む有機金属化合物の分子線である複数の分子線を加熱した基板4上に照射して該基板上に化合物半導体をエピタキシャル成長すると同時に、該化合物半導体と反応する原子と水素原子を含むエッチングガスを該基板上に照射して、該エピタキシャル成長層を該エピタキシャル成長速度より小さいエッチング速度でエッチングする分

子線エピタキシャル成長方法、及び、(2) 真空チャンバ1と、該チャンバに固定され、且つ該チャンバの外部から気体ソースが供給される複数の分子線源セル2と、該チャンバに固定され、且つ該チャンバの外部からエッチングガスが供給されるエッチングガス導入部3とを有する分子線エピタキシー装置により、上記課題は解決される。

(作用)

第2図は本発明の原理説明図である。第1図及び第2図を参照しながら本発明の作用について説明する。

GaAs基板上にガスソースとしてトリエチルガリウム( $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ )とアルシン( $\text{AsH}_3$ )を使って GaAsを成長する場合を例にとって説明する。

まず、ゲートバルブ8を開いて真空チャンバ1内を超高真空中に排気する。超高真空を保つために液体窒素シュラウド7を使用する。該チャンバ内の基板支持台41上に基板4を載置して、該支持

台の下にヒータ5及び熱電対6を配置する。

トリエチルガリウム( $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ )は分子線としてマスフローコントローラ10、導入ガスバルブ9を通して真空チャンバ1内の分子線源セル2に供給され、ヒータ5によって加熱されたGaAs基板4上に照射され、基板付近でGa原子とエチル基( $\text{C}_2\text{H}_5$ )に分解する。

一方、同時に照射されるアルシン( $\text{AsH}_3$ )は、マスフローコントローラ10、導入ガスバルブ9を通して分子線源セル2に供給され該セルの中で加熱されてAs原子と水素( $\text{H}_2$ )に分解し、基板4上に照射される。該基板上では該As原子と該Ga原子が結合し、該基板上にGaAsがエピタキシャル成長する。

トリエチルガリウムが分解して生じたエチル基は、そのままでは蒸気圧が高いためGaAs結晶中に取り込まれることはないが、エチル基がさらに熱分解して炭素(C)を遊離すると、該炭素は蒸気圧が低いためGaAs表面に吸着し結晶中に取り込まれてしまう。

## 特開平 1-286991 (4)

この時、エッチングガスとして塩化水素 (HCl) をマスフローコントローラ 10、導入ガスバルブ 9を通して真空チャンバ 1内のエッチングガス導入部 3に導入し、ガス噴出ノズル 31から基板 4上に照射する。該基板上でHClはGaAsと反応してHとClに分解し、ClはGaCl<sub>2</sub>又はAsCl<sub>2</sub>となって該基板表面からGaAs層を離脱させる。一方、Hは発生期の活性な水素で、GaAs表面の炭素と結合し、炭化水素となってGaAs表面から炭素を離脱させる。

この様にして、ガスソース分子線エピタキシャル成長と同時にHClガスによる反応エッチングを行い、結晶成長中にエピタキシャル成長層に取り込まれた炭素を除去することができる。

この時、GaAs層のエピタキシャル成長速度に比べてHClによるGaAs層のエッチング速度を小さくすることによってエッチング及び炭素原子の除去を行いながら、GaAs層のエピタキシャル成長を持続することが可能となる。

本発明のエピタキシャル成長方法によって、基

板温度及びアルシンとトリエチルガリウムとのビーム強度比(V/Ⅲ比)ともに許容度が広くなり、従来よりも緩やかな条件で高純度のGaAs結晶のエピタキシャル成長が可能となる。

## 〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。

基板 1としてGaAs基板を使用する。エピタキシャル成長用のガスソース材料として、トリエチルガリウム (Ga (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) とアルシン

(AsH<sub>3</sub>)を使用した。また、エッチングガスとしては塩化水素 (HCl) を使用した。該ガスソース及びエッチングガスはマスフローコントローラ 10によって流量を調整して真空チャンバ 1内に導入し、基板 1上に照射した。この時、アルシンの分子線セル 2の先端部を約900℃に加熱し、アルシンをAsとH<sub>2</sub>に熱分解して該基板上に照射する。また、トリエチルガリウムはキャリアガス水素 (H<sub>2</sub>) と共に分子線セル 2の中で加熱せずに直接該基板上に照射する。一方、塩化水素ガスは

加熱することなく噴出ノズル 31から直接該基板上に照射する。

まず、トリエチルガリウムのガスラインから水素 (H<sub>2</sub>) とエッチングガスラインから塩化水素 (HCl) を同時に該基板上に照射し、該基板を約500℃に加熱して表面クリーニングを行った。H<sub>2</sub>とHClの流量は、それぞれ、10cc/minと2cc/minとした。

次に、アルシンとトリエチルガリウムのガスラインの導入バルブ 9を同時に開けて、GaAsの成長を開始した。アルシンとトリエチルガリウムの流量は、それぞれ10cc/minと5cc/minとした。

HClによるエッチングがない場合のGaAs層のエピタキシャル成長速度は約1μm/hであるが、HClを同時に照射した場合の該エピタキシャル成長層のエッチング速度は約0.3μm/hであり、両者の差からGaAs層の正味のエピタキシャル成長速度は約0.7μm/hとなった。

このようにして、GaAs基板上に約3μmのGaAs

層をエピタキシャル成長した。その間、基板温度は500℃に保持した。

一方、HClガスを流さないで約3μmのGaAs層をエピタキシャル成長し、HClガスを同時照射した場合との効果の比較を行った。その方法として成長を終えたGaAsエピタキシャル層の容量対電圧特性の測定を行い、結晶中の不純物濃度を比較した。その結果、HClガスを照射しない従来の方法で成長した試料はp型で、約2×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>という高いホール濃度を示した。一方、HClガスを同時に照射した試料はp型で、ホール濃度は約2×10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>と著しく低減されていた。

これらのホール濃度が炭素濃度に対応することを2次イオン分光分析 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy) により確認した。

以上、本発明の一実施例として、GaAs基板上へのGaAs層のエピタキシャル成長について述べたが、GaAs基板の他にInP、GaSb等の基板、エピタキシャル成長層としてAlGaAs、InGaAs、InAlGaAs、InP、InGaAsP等を成長する場合についても、本

## 特開平 1-286991 (5)

実施例と同様に HCl ガスを使って高純度のエピタキシャル成長層を得ることができる。

## (発明の効果)

以上説明した様に、本発明によれば、ガスソース分子線エピタキシーにおいて、基板に化合物半導体のエピタキシャル層を成長すると同時に該化合物半導体と反応する原子と水素原子を含むエッチングガスを該基板上に供給することにより、有機基を含むガスソース分子線から遊離した炭素を結晶中に取り込ませることなく除去して高純度のエピタキシャル結晶成長が可能となる。

また、エピタキシャル成長条件の制限も緩和されて、工業的に利点の大きいガスソース分子線エピタキシー装置を提供することが出来る。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の分子線エピタキシー装置の概念図。

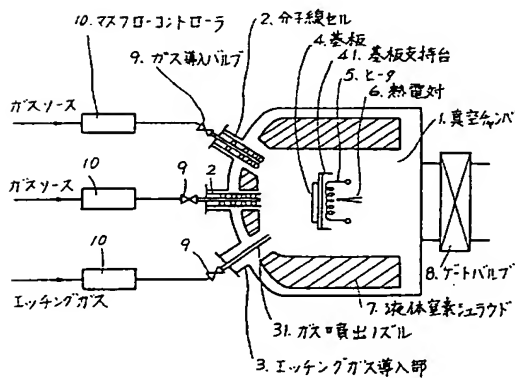
第 2 図は本発明の原理説明図

である。図において、

- 1 は真空チャンバ、
- 2 は分子線セル、
- 3 はエッチングガス導入部、
- 31 はガス噴出ノズル、
- 4 は基板、
- 41 は基板支持台、
- 5 はヒータ、
- 6 は熱電対、
- 7 は液体窒素シュラウド、
- 8 はゲートバルブ、
- 9 はガス導入バルブ、
- 10 はマスフローコントローラ

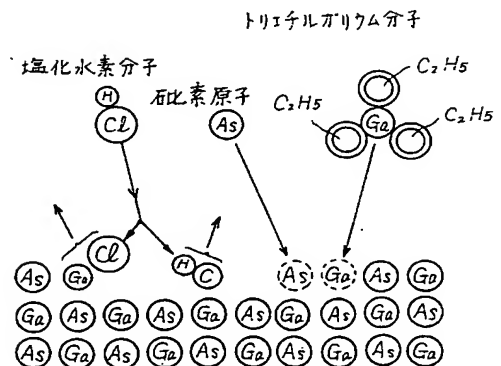
を表す。

代理人 弁理士 井桁貞一



本発明の分子線エピタキシー装置の概念図

第 1 図



本発明の原理説明図

第 2 図